

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



English translation of Japanese Laid Open No. Hei 7-122297

[Title of the Invention]

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

[Abstract]

[Constitution]

A non-aqueous electrolyte battery comprising a positive electrode, a negative electrode using metal lithium or a material capable of adsorbing and discharging lithium ion as a negative material and a non-aqueous electrolyte using lithium hexafluorophosphate as a solute, in which an acid anhydride is added to the non-aqueous electrolyte.

[Effect]

Since decomposing degradation of LiPF<sub>6</sub> caused by the water content in the battery is suppressed by the acid anhydride added to the non-aqueous electrolyte, the battery of this invention is excellent in the store characteristics and, particularly, a secondary battery is excellent also in the cyclic characteristics since degradation due to decomposition of LiPF<sub>6</sub> upon charging/discharging is suppressed.

-COOK  
and of  
not  
(

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1] A non-aqueous electrolyte battery comprising a positive electrode, a negative electrode using metal lithium or a material capable of adsorbing and discharging lithium ion as a negative material and a non-aqueous electrolyte using lithium hexafluorophosphate as a solute, in which an acid anhydride is added to the non-aqueous electrolyte.

[Claim 2] A non-aqueous electrolyte battery as defined in claim 1, wherein the acid anhydride is acetic acid anhydride, propionic acid anhydride, succinic acid anhydride, phthalic acid anhydride, maleic acid anhydride or a derivative thereof.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Use]

This invention concerns a non-aqueous electrolyte battery and, specifically, it relates to an improvement of the non-aqueous electrolyte battery with an aim of improving store characteristics of the non-aqueous electrolyte battery (primary and secondary battery) and cycle characteristics (secondary batteries).

[0002]

[Prior Art and Subject to be Solved by the Invention]

Recently, non-aqueous electrolyte batteries comprising a negative electrode material using metal lithium or an alloy

capable of adsorbing and discharging lithium ions or a carbon material is noted as batteries capable of providing high capacity.

[0003]

As a solute of a non-aqueous electrolyte to be used for such a kind of batteries, lithium trifluoromethane sulfonate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) and lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) are well known. Among them, since  $\text{LiPF}_6$  is one of the most noted solutes since it can provide a high electroconductivity of a non-aqueous electrolyte using the same as a solute and capable of providing a non-aqueous electrolyte battery showing excellent high discharge characteristics.

[0004]

However, when the non-aqueous electrolyte battery using  $\text{LiPF}_6$  is stored for a long period of time or when a secondary battery is stored for a long period of time in a state after charging (in a state where lithium ions are adsorbed in a carbon material, or in a state where active lithium ions are deposited on the surface of metal lithium),  $\text{LiPF}_6$  is decomposed by the water content present in the battery system (the water content in positive and negative electrodes and the water content in the electrolyte) or a water content intruded from the outside of the battery system, and the decomposed product and the lithium present in the negative electrode are reacted, and the reaction product is deposited on the surface of the negative

electrode. As a result, the reaction area of the negative electrode is decreased, and the capacity of the negative electrode is gradually reduced. In view of the above, existent non-aqueous electrolyte batteries, either primary or secondary batteries, have a problem of poor store characteristics.

[0005]

In particular, secondary batteries conducting charge/discharge repeatedly have a problem that their cycle characteristics are poor since the reaction area of the negative electrode is decreased gradually along with the progress of the charge/discharge cycle.

[0006]

This invention has been made in view of the situations described above, and the object thereof is to improve the store characteristics of a non-aqueous electrolyte battery using LiPF<sub>6</sub> as an electrolyte solute (primary and secondary batteries) and cycle characteristics (secondary batteries).

[0007]

[Means for Solving the Subject]

In the non-aqueous electrolyte battery according to this invention for attaining the object (hereinafter referred to as "the battery of this invention) comprising a positive electrode, a negative electrode using metal lithium or a material capable of adsorbing and discharging lithium ion as

a negative material and a non-aqueous electrolyte using lithium hexafluorophosphate as a solute, wherein an acid anhydride is added to the non-aqueous electrolyte.

[0008]

Typical examples of the acid anhydride can include, for example, mono-basic acids such as acetic acid anhydride and propionic acid anhydride and derivatives thereof, dibasic acids such as succinic acid anhydride, phthalic acid anhydride, maleic acid anhydride and derivatives thereof. The acid anhydrides may be either in the form of liquid (for example, acetic acid anhydride) or solid (for example, succinic acid anhydride).

[0009]

The addition amount of the acid anhydride has to be changed depending on the amount of the water content contained in the battery and, generally, it is preferably from 0.1 to 10% by weight based on the total amount of the non-aqueous electrolyte. The effect of the addition can not be obtained sufficiently when the content is less than 0.1% by weight and, on the other hand, lack of electrolyte is remarkable when it is more than 10% by weight.

[0010]

In this invention, the water content in the battery system is eliminated by reaction with an acid anhydride added to suppress decomposition of LiPF<sub>6</sub> caused by the reaction with

water which causes a problem when using LiPF<sub>6</sub> as a solute of the non-aqueous electrolyte, so that the store characteristics and the cycle characteristics of the non-aqueous electrolyte battery can be improved. Therefore, referring to a positive electrode material, a negative electrode material and a solvent for the non-aqueous electrolyte, various materials proposed or put into practical use for use in non-aqueous electrolyte can be used with no particular restriction.

[0011]

The positive electrode material (active material) for the secondary battery can include, for example, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> and LiFeO<sub>2</sub>, and the positive electrode material for the primary battery can include, for example, MnO<sub>2</sub> and fluorinated graphite.

[0012]

The negative electrode material for the secondary battery can include, for example, metal lithium or alloys capable of adsorbing and discharging lithium ions and carbon materials, and the negative electrode material for the primary battery can include, for example, metal lithium.

[0013]

The solvent can include, for example, organic solvents such as ethylene carbonate, vinylene carbonate and propylene carbonate, and mixed solvents of them with solvents of low boiling point such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate,

1,2-dimethoxyethane,            1,2-diethoxyethane            and  
ethoxymethoxyethane.

[0014]

[Function]

In the present invention, since the acid anhydride is added to the non-aqueous electrolyte, water generated in the battery system reacts with the acid anhydride to form a corresponding carboxylic acid (for example, in a case of acetic acid anhydride, it reacts with water to form acetic acid). Accordingly, degradation by decomposition of LiPF<sub>6</sub> can be suppressed when a non-aqueous electrolyte primary battery is stored for a long period of time or a non-aqueous electrolyte secondary battery is stored for a long period of time in a state being charged. Therefore, the reduction of the reaction area of the negative electrode, which is caused by the reaction of the decomposition product of LiPF<sub>6</sub> and lithium present in the negative electrode and the deposition of the reaction product on the surface of the negative electrode, can be suppressed.

[0015]

In particular, in a non-aqueous electrolyte secondary battery, since degradation by deposition of LiPF<sub>6</sub> upon charging/discharging can also be suppressed, reduction of capacity of the battery along with the progress of the charge/discharge cycle can be suppressed.

[0016]

[Example]

This invention will be explained more specifically based on examples, but this invention is not restricted to the examples described below, and can optionally be modified within a range not departing the gist thereof.

[0017]

(Example 1)

A non-aqueous secondary unit battery (AA size) of this invention was manufactured.

[0018]

[Positive electrode]

A mixture obtained by mixing LiCoO<sub>2</sub> and artificial graphite was dispersed in a 5 wt% solution of polyvinylidene fluoride in N-methyl pyrrolidone (NMP) to form a slurry so as to provide a weight ratio of 85:10:5 of LiCoO<sub>2</sub> as a positive electrode active material manufactured by heat treatment at 800°C, artificial graphite as a conducive agent and polyvinylidene fluoride as a binder, and the slurry was coated on both surfaces of an aluminum foil as a positive electrode collector by a doctor blade method, and then dried under vacuum at 130°C for 2 hours to form a positive electrode.

[0019]

[Negative electrode]

A graphite powder was dispersed in 5wt% solution of polyvinylidene fluoride in NMP so as to provide a weight ratio between the graphite powder and polyvinylidene fluoride of 85:15 to form a slurry, and the slurry was coated on both surfaces of a copper foil as a negative electrode collector by a doctor blade method, and then dried under vacuum at 100 to 150°C for 2 hours to form a negative electrode.

[0020]

(Non-aqueous electrolyte)

$\text{LiPF}_6$  was dissolved at a rate of 1M (mol/liter) in a equi-volume mixture of ethylene carbonate (EC) and 1,2-dimethoxyethane (DME), to which acetic acid anhydride was added and mixed to form a non-aqueous electrolyte containing 0.01M acetic acid anhydride.

[0021]

[Manufacture of a battery]

An AA size unit battery BA1 of this invention was manufactured by using both of positive and negative electrodes and the non-aqueous electrolyte. As a separator, a fine polypropylene porous film (trade name of "Cellguard", manufactured by Hoechstcelanese Co.) was used as a separator, to which the non-aqueous electrolyte was impregnated.

[0022]

Fig. 1 is a schematic cross sectional view of the prepared battery BA1 of this invention, and the illustrated battery BA1

of this invention comprises a positive electrode 1, a negative electrode 2, a separator 3 for separating both of the electrodes, a positive electrode lead 4, a negative electrode lead 5, a positive electrode external terminal 6 and a negative electrode can 7. The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are contained in the negative electrode can 7 while being wound spirally by way of the separator 3 to which a non-aqueous electrolyte is injected, the positive electrode 1 is connected to the positive electrode external terminal 6 by way of the positive electrode lead 4, and the negative electrode 2 is connected to the negative electrode can 7 by way of the negative electrode lead 5, so that the chemical energy generated inside the battery can be taken out as the electric energy to the outside.

[0023]

(Comparative Example 1)

A non-aqueous electrolyte was formed in the same manner as in Example 1 except for not adding acetic acid anhydride. Then, a AA-size unit comparative battery BC1 was formed in the same manner as in Example 1 except for using this electrolyte.

[0024]

(Cycle characteristics)

A charge/discharge cycle tests of charging at 200 mA up to a charge termination voltage of 4.1V, and then discharging at 200 mA to a discharge termination voltage of 2.75 V was

conducted for the batteries BA1 of this invention and the comparative battery BC1. The results are shown in Fig. 2. In the test, the time when the discharge capacity reached 400 mAh was judged as the cell life, and the test was terminated at the time.

[0025]

Fig. 2 is a graph showing the cycle characteristics for each of the batteries while expressing the discharge capacity (mAh) on the ordinate and the number of cycles (times) on the abscissa. As shown in the figure, while the life of the battery BA1 of this invention is as long as about 600 cycles, the life of the comparative battery BC1 is as short as about 500 cycles. It can be seen from the result that the lowering of the discharge capacity caused by the decomposition of LiPF<sub>6</sub> upon charge/discharge cycle can be suppressed remarkably by the addition of acetic acid anhydride.

[0026]

Fig. 3 is a graph showing a relationship between the weight ratio of acetic acid anhydride in the non-aqueous electrolyte and the cycle life (the number of cycles (times) till the discharge capacity reaches 400 mAh) when the addition ratio of the acetic acid anhydride to the non-aqueous electrolyte is changed variously. It can be seen from the figure that it is preferable to add acetic acid anhydride in

a range of from 0.1 to 10% by weight to the non-aqueous electrolyte in a case of acetic acid anhydride.

[0027]

(Store characteristics)

The battery BA1 of this invention and the comparative battery BC1 were charged at 200 mA up to a charge termination voltage of 4.1 V, and then stored at 60°C for 10 days, (corresponding to storage at a normal temperature for about one-half year), and the battery capacity before and after the storage was examined. The results are shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

Battery	Battery capacity before and after storage		Capacity keeping rate (%)
	Before storage (mAh)	After storage (mAh)	
BA1	603	598	99
BC1	604	531	88

[0029]

As apparent from Table 1, the capacity keeping rate of the battery BA1 of this invention is as high as 99%, while that of the comparative battery BC1 is as low as 88%. It can be seen from the facts that the reduction of the discharge capacity caused by the decomposition of LiPF<sub>6</sub> when stored in a charged state is suppressed remarkably by the addition of acetic acid to the non-aqueous electrolyte.

[0030]

(Example 2)

A non-aqueous electrolyte was prepared in the same manner as in Example 1 except for using equi-volume mixed solvent of propylene carbonate and DME instead of using the equi-volume mixed solvent of EC and DME. Then, an AA-size unit battery BA2 of this invention was prepared in the same manner as in Example 1 except for using the non-aqueous electrolyte.

[0031]

(Example 3)

A non-aqueous electrolyte was prepared in the same manner as in Example 2 except for adding and mixing 0.01M of propionic acid anhydride instead of using acetic acid anhydride. Then, an AA size unit battery BA3 of this invention was prepared in the same manner as in Example 1 except for using this non-aqueous electrolyte.

[0032]

(Example 4)

A non-aqueous electrolyte was prepared in the same manner as in Example 2 except for adding and mixing 0.01M of succinic acid anhydride instead of using acetic acid anhydride. Then, an AA size unit battery BA4 of this invention was prepared in the same manner as in Example 1 except for using this non-aqueous electrolyte.

[0033]

(Comparative Example 2)

A non-aqueous electrolyte was prepared in the same manner as in Example 2 except for not adding and mixing acetic acid anhydride. Then, an AA size unit comparative battery BC2 was prepared in the same manner as in Example 1 except for using this non-aqueous electrolyte.

[0034]

(Cycle characteristics)

A Charge/discharge cycle test was conducted for the batteries BA2 to BA4 of this invention and the comparative battery BC2 under the same condition as the previous charge/discharge cycle test to examine the cycle characteristics for each of the batteries. The results are shown in Fig. 4. The time when the discharge capacity reached 400 mAh was judged as the cycle life of the battery in the same manner as the case of the previous charge/discharge cycle test, and the tests was terminated at the time.

[0035]

Fig. 4 is a graph showing the cycle characteristics for each of the batteries while expressing the discharge capacity (mAh) on the ordinate and the number of cycles (times) on the abscissa. As shown in the figure, while the lives of the batteries of the batteries BA2 to BA4 of this invention were as long as 600 cycles or more, the life of the comparative

battery BC2 was as short as about 500 cycles. It is considered to be attributable to the same reason as described for the "cycle characteristics" described previously.

[0036]

In the examples described above with reference to the case of applying this invention to non-aqueous electrolyte secondary cells, but similar excellent effects can be obtained also in a case of applying this invention to non-aqueous electrolyte primary cells.

[0037]

In addition, while examples are described with reference to the case of using acetic acid anhydride, propionic acid anhydride and succinic acid anhydride as the acid anhydride, non-aqueous electrolyte batteries showing similar excellent store characteristics and cycle characteristics can be obtained also in a case of using other acid anhydrides in addition to derivatives such as of acetic acid anhydride, phthalic acid anhydride, maleic acid anhydride and derivatives thereof.

[0038]

[Effect of This Invention]

Since the degradation due to decomposition of LiPF<sub>6</sub> by the water content in the battery is suppressed by acid anhydride added to the non-aqueous electrolyte, the batteries of this invention are excellent in store characteristics and, in

particular, in the secondary batteries, since degradation due to decomposition of LiPF<sub>6</sub> during charge/discharge is less caused, they are excellent also in the cycle characteristics.

[Brief Description of Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a cross sectional view of the AA-size unit battery of this invention.

[Fig. 2] Fig. 2 is a graph showing the cycle characteristics for each of the batteries of this invention and comparative batteries.

[Fig. 3] Fig. 3 is a graph showing a relationship between the weight ratio (%) of acetic acid anhydride in the non-aqueous electrolyte and the cycle life (times).

[Fig. 4] Fig. 4 is a graph showing cycle characteristics for each of the batteries of this invention and batteries of comparative batteries.

[Explanation of Reference Numerals]

BA1 ... batteries of this invention

1 ... positive electrode,

2 ... negative electrode, and

3 ... separator

[Fig. 2]

Discharge capacity (mAh)

Battery BA1 of this invention (with addition of  
0.01M of acetic acid anhydride)

Comparative battery BC1 (with no addition)

Number of cycles (times)

[Fig. 3]

Cycle life (times)

Weight ratio of acetic acid anhydride in non-  
aqueous electrolyte (%)

Fig. 4

Discharge capacity (mAh)

Invented battery BA2 (with addition of 0.01M of  
acetic acid anhydride)

Invented battery BA3 (with addition of 0.01M of  
propionic acid anhydride)

Invented battery BA4 (with addition of 0.01M of  
succinic acid anhydride)

Comparative battery BC2 (with no addition)

Number of cycles (times)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-122297

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 10/40	A			
6/16	A			
	D			

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-291331

(22)出願日 平成5年(1993)10月26日

(71)出願人 000001889  
三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号(72)発明者 末森 敦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内(72)発明者 小路 良浩  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

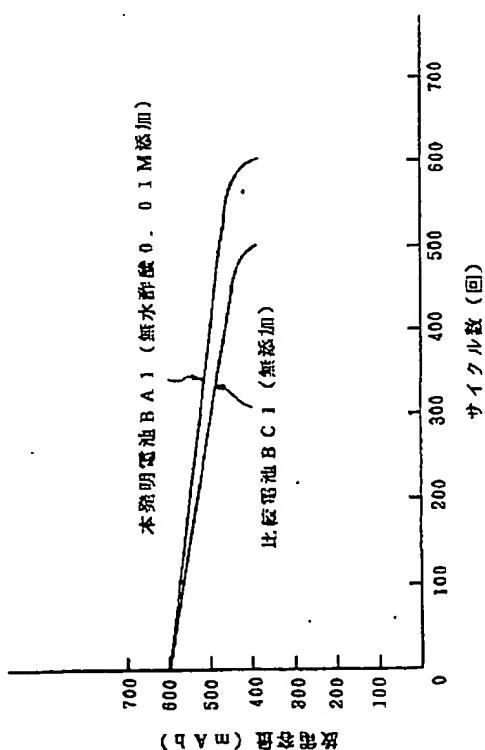
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

## (57)【要約】

【構成】正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放し出得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されている。

【効果】電池系内の水分によるLiPF<sub>6</sub>の分解劣化が、非水電解液に添加せる酸無水物により抑制されるため、本発明電池は保存特性に優れるとともに、特に二次電池にあっては、充放電時のLiPF<sub>6</sub>の分解劣化が起こりにくくなるため、サイクル特性にも優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記酸無水物が、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸又はこれらの誘導体である請求項1記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは非水電解液電池の保存特性（一次及び二次電池）及びサイクル特性（二次電池）の改善を目的とした、非水電解液の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金又は炭素材料を負極材料とする非水電解液電池が、高容量化が可能な電池として注目されている。

【0003】この種の電池に用いられる非水電解液の溶質としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )などが良く知られている。なかでも、 $\text{LiPF}_6$ は、それを溶質とする非水電解液の電導度が高く、優れた高率放電特性を発現する非水電解液電池を得ることを可能にするので、最も注目されている溶質の一つである。

【0004】しかしながら、 $\text{LiPF}_6$ を用いた非水電解液電池を長期間保存したり、また二次電池の場合において、充電後の状態（炭素材料内にリチウムイオンが吸蔵された状態、又は、金属リチウムの表面に活性なリチウムイオンが析出した状態）で長期間保存したりすると、電池系内に存在する水分（正負極中の水分及び電解液中の水分）又は電池系外から侵入した水分により $\text{LiPF}_6$ が分解し、この分解生成物と負極に存在するリチウムとが反応して負極表面にその反応生成物が付着する。その結果、負極の反応面積が小さくなり、負極容量が次第に減少する。このようなことから、従来の非水電解液電池には、一次電池であるか、二次電池であるかを問わず保存特性が良くないという問題があった。

【0005】特に、充放電を繰り返し行う二次電池にあっては、充放電サイクルの進行に伴い負極の反応面積が次第に減少するため、サイクル特性が良くないという問題もあった。

【0006】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、電解液溶質として $\text{LiPF}_6$ を用いた非水電解液電池の保存特性（一次及

び二次電池）及びサイクル特性（二次電池）を改善することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されていることを特徴とする。

【0008】酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸等の一塩基酸及びこれらの誘導体や、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸等の二塩基酸及びこれらの誘導体が代表的なものとして例示され、また、酸無水物は液体（例えば、無水酢酸）であるか、固体（例えば、無水コハク酸）であるかを問わない。

【0009】酸無水物の添加量は電池内に含まれる水分の量により異ならしめる必要があるが、一般的には、非水電解液の総量に対して0.1～10重量%とするのが好ましい。0.1重量%未満では添加効果が充分に発現されず、一方10重量%を超えると電解液不足が顕著となる。

【0010】本発明は、電池系内の水分を添加せる酸無水物と反応させて消失せしめることにより、 $\text{LiPF}_6$ を非水電解液の溶質として用いた場合に問題となっていた水との反応による $\text{LiPF}_6$ の分解を抑制し、もって非水電解液電池の保存特性及びサイクル特性を改善し得たものである。それゆえ、正極材料、負極材料、非水電解液の溶媒などについては、従来非水電解液電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】二次電池の場合の正極材料（活性物質）としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ が例示され、一次電池の場合の正極材料としては $\text{MnO}_2$ 、フッ化黒鉛が例示される。

【0012】二次電池の場合の負極材料としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金及び炭素材料が例示され、一次電池の場合の負極材料としては金属リチウムが例示される。

【0013】溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

## 【0014】

【作用】本発明においては、非水電解液に酸無水物が添加されているので、電池系内に発生した水はこの酸無水物と反応して、カルボン酸に戻る（例えば、無水酢酸の

50 場合には水と反応して酢酸となる）。したがって、非水

電解液一次電池を長期間保存したり、非水電解液二次電池を充電後の状態で長期間保存したりしたときのLiPF<sub>6</sub>の分解劣化が抑制される。それゆえ、LiPF<sub>6</sub>の分解生成物と負極に存在するリチウムとが反応し、この反応生成物が負極表面に付着することに起因する負極の反応面積の減少が抑制される。

【0015】特に、非水電解液二次電池においては、充放電時のLiPF<sub>6</sub>の分解劣化も抑制されるので、充放電サイクルの進行に伴う電池容量の低下が抑制される。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】(実施例1) 単3型(AAサイズ)の非水電解液二次電池(本発明電池)を作製した。

【0018】〔正極〕800°Cで熱処理して作製された正極活性物質としてのLiCoO<sub>2</sub>と導電剤としての人造黒鉛と接着剤としてのポリフッ化ビニリデンとの重量比が85:10:5となるように、LiCoO<sub>2</sub>と人造黒鉛とを混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、130°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0019】〔負極〕黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンとの重量比が85:15となるように、黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデンの5重量%NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、100~150°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0020】〔非水電解液〕エチレンカーボネート(EC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との等体積混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1M(モル/リットル)の割合で溶かし、次いで無水酢酸を添加混合して無水酢酸を0.01M含有する非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて単3型の本発明電池BA1を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜(ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」)を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0022】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード

5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0023】(比較例1)無水酢酸を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の比較電池BC1を作製した。

【0024】〔サイクル特性〕本発明電池BA1及び比較電池BC1について、200mAで充電終止電圧4.

10 1Vまで充電した後、200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。結果を図2に示す。なお、本試験では、放電容量が400mAhとなった時点を電池寿命と考え、その時点で試験を終了した。

【0025】図2は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA1では電池寿命が約600サイクルと長いのに対して、比較電池BC1では電池寿命が約500サイクルと短い。このことから、充放電サイクル時のLiPF<sub>6</sub>の分解に起因する放電容量の低下が、無水酢酸を添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

20 【0026】図3は、非水電解液への無水酢酸の添加割合を種々変えた場合の非水電解液中の無水酢酸の重量割合(%)とサイクル寿命(放電容量が400mAhに到るまでのサイクル数(回))との関係を示すグラフであり、同図より、無水酢酸の場合は、非水電解液中に無水酢酸を0.1~10重量%の範囲内で添加することが好みることが分かる。

30 【0027】〔保存特性〕本発明電池BA1及び比較電池BC1について、200mAで充電終止電圧4.1Vまで充電した後、60°Cで10日間保存し(常温で約半年間保存するのに相当)、保存前後の電池容量を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0028】

【表1】

電池	保存前後の電池容量		容量維持率(%)
	保存前(mAh)	保存後(mAh)	
BA1	603	598	99
BC1	604	531	88

【0029】表1から明らかなように、本発明電池BA1では容量維持率が99%と極めて高いのに対して、比較電池BC1では容量維持率が88%と低くなっている。このことから、充電状態で保存したときのLiPF<sub>6</sub>の分解に起因する放電容量の低下が、非水電解液に無水酢酸を添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

50 【0030】(実施例2)ECとDMEとの等体積混合

溶媒に代えてプロピレンカーボネートとDMEとの等体積混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の本発明電池BA2を作製した。

【0031】(実施例3)無水酢酸に代えて無水プロピオン酸を0.01M添加混合したこと以外は実施例2と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の本発明電池BA3を作製した。

【0032】(実施例4)無水酢酸に代えて無水コハク酸を0.01M添加混合したこと以外は実施例2と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の本発明電池BA4を作製した。

【0033】(比較例2)無水酢酸を添加混合しなかつたこと以外は実施例2と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の比較電池BC2を作製した。

【0034】【サイクル特性】本発明電池BA2～BA4及び比較電池BC2について、先の充放電サイクル試験条件と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図4に示す。なお、先の充放電サイクル試験と同様、放電容量が400mA hとなった時点を電池寿命と考え、その時点で試験を終了した。

【0035】図4は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA2～BA4では電池寿命が600サイクル以上と長いのに対して、比較電池BC2では電池寿命が約500サイクルと短い。これも、前出の【サイクル特性】の

ところで述べた理由と同じ理由によるものと考えられる。

【0036】叙上の実施例では、本発明を非水電解液二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、非水電解液一次電池に適用した場合においても同様の優れた効果が得られる。

【0037】更に、上記実施例では、酸無水物として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸を用いる場合を例に挙げて説明したが、無水酢酸等の誘導体や無水フタル酸、無水マレイン酸及びこれらの誘導体などの外、他の酸無水物を用いた場合にも同様の優れた保存特性及びサイクル特性を発現する非水電解液電池を得ることが可能である。

#### 【0038】

【発明の効果】電池系内の水分によるLiPF<sub>6</sub>の分解劣化が、非水電解液に添加せる酸無水物により抑制されるため、本発明電池は保存特性に優れるとともに、特に二次電池にあっては、充放電時のLiPF<sub>6</sub>の分解劣化が起こりにくくなるため、サイクル特性にも優れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】単3型の本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池の各サイクル特性を示すグラフである。

【図3】非水電解液中の無水酢酸の重量割合(%)とサイクル寿命(回)との関係を示すグラフである。

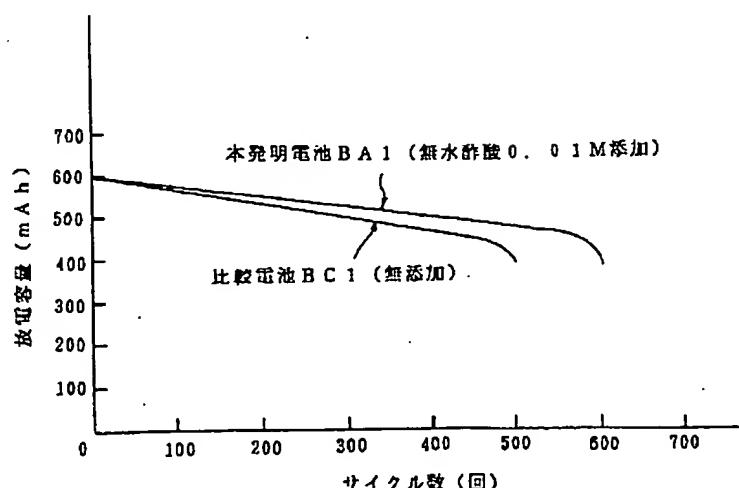
【図4】本発明電池及び比較電池の各サイクル特性を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

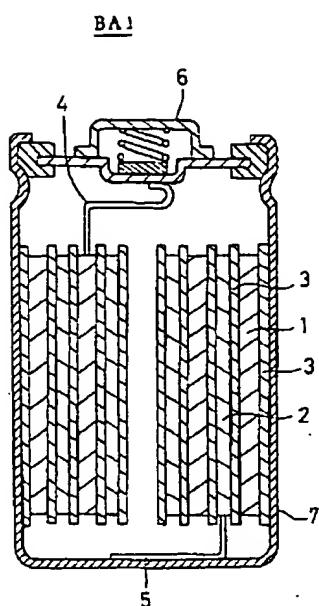
BA1 本発明電池

- 30 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

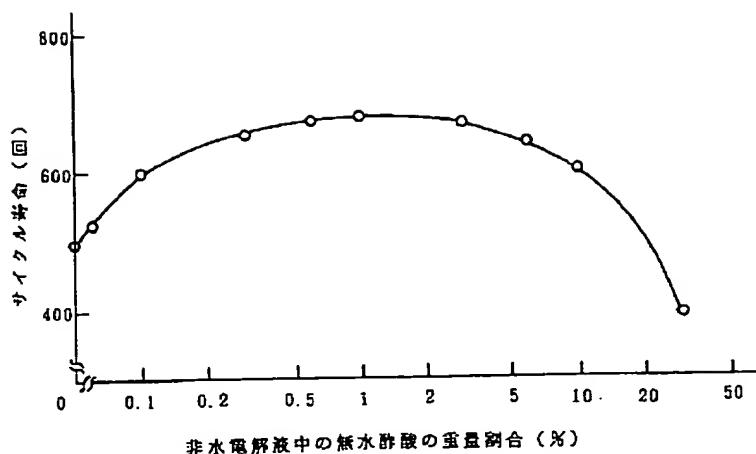
【図2】



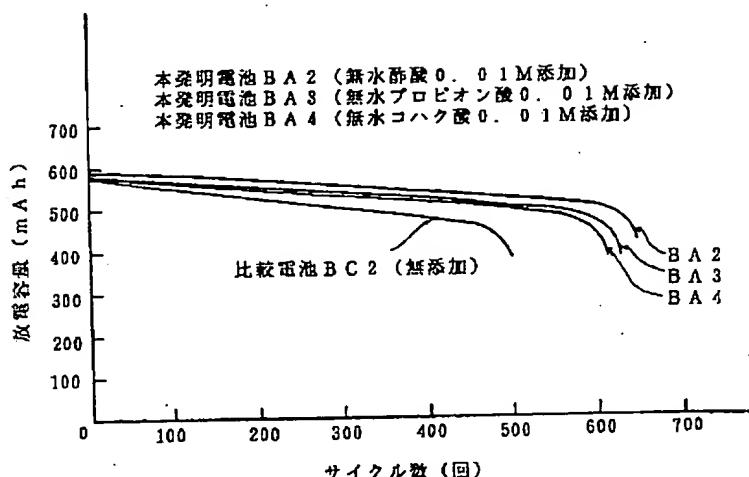
【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内